



TITLE:

Development of High Performance  
Electrodes for High Temperature Solid Oxide  
Electrolysis Cells( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Vandana, Singh

---

CITATION:

Vandana, Singh. Development of High Performance Electrodes for High Temperature Solid Oxide Electrolysis Cells. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19730>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（工学）	氏名	Vandana Singh
論文題目	Development of High Performance Electrodes for High Temperature Solid Oxide Electrolysis Cells (高温固体酸化物電解セルにおける高性能電極の開発)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>固体酸化物形燃料電池(SOFC)と固体酸化物形電解セル (SOEC) は化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換デバイスとして注目される。電解セルは電気エネルギーから化学エネルギーへの変換プロセスである。これらの化学エネルギー—電気エネルギーの相互変換技術は温室効果ガスの削減に重要な役割を将来持つと期待される。特に二酸化炭素:CO<sub>2</sub>の還元をとともなうSOECは高効率な一酸化炭素あるいは合成ガス生成プロセスとして注目されるが、セル構成材料や基本的特性などまだ明らかでない点も多い。本論文は 固体酸化物形電解セル (SOEC)による主としてCO<sub>2</sub>電解を行い、SOECに適する電極材料を明らかにすることを目的とし、全5章から成る。</p> <p>第1章では、 CO<sub>2</sub>電気化学的還元においてカソードにCO<sub>2</sub>を含む混合気体を供給し、Ni-YSZ電極の分極特性を測定した。CO<sub>2</sub>と混合する還元ガスの種類によって電気化学的CO<sub>2</sub>還元に分極特性は変化し、COよりもH<sub>2</sub>が適することがわかった。H<sub>2</sub>が共存すれば、たとえ少量であっても逆水性ガスシフト反応の触媒反応が電極上で進行するために、CO<sub>2</sub> 還元が促進される。一方、水素成分が含まれないCO<sub>2</sub> /CO系の混合ガスにおいては電流密度が低下した。電解セルの安定性について検討を行った結果、構成部材によって、高電流密度領域で電極の剥離などの致命的な劣化が進行した。特にランタニストロンチウムマンガン酸化物 (LSM)-YSZ混合物アノードにおいて、劣化及び剥離が顕著に進行した。</p> <p>第2章では 2種のNi基カソード、Ni-YSZ及びNi-サマリアドープセリア(Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>, SDC)を用いて高温CO<sub>2</sub> 電解セルの性能を比較した。Ni-SDCカソードはNi-YSZカソードよりも電解において高い性能を示した。この挙動はSDCが還元状態で電子伝導性を有することと関連している。したがってNi-SDCではより還元雰囲気ほど開回路状態におけるインピーダンスは小さくなった。すなわち、Ni-SDCカソードにおいてはCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>混合ガス中のCO<sub>2</sub> 分圧が小さく、H<sub>2</sub>分圧が大きいほどインピーダンス小さくなり、高性能となる。この結果は混合ガス中の酸素分圧に大きな影響を受けたものと考えられ、還元雰囲気が強くなるほどSDCの電気伝導度が向上することによる。</p> <p>第3章においては、カソード及びアノード中の酸化物材料の電解セル性能に対する影響について検討した。1000℃の高温において Ni-YSZ 及び Ni-ガドリニアドープセリア (GDC)をカソ</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	Vandana Singh
<p>ードとした SOEC の性能について比較した。電解条件下、Ni-GDC カソード中の GDC は、電子 - イオン混合伝導性を示し、電極活性も高いため、高い性能がもたらされた。さらに、ランタニストロンチウムコバルト鉄酸化物 (LSCF) アノードとランタニストロンチウムマンガン酸化物(LSM)と YSZ の混合酸化物アノードを比較した結果、Ni-GDC カソードと LSCF アノードの使用において 900℃において<math>-0.90 \text{ A cm}^{-2}</math> の電流密度で安定な動作が可能であり、劣化は見られなかった。さらにこれらのカソードとアノードを使用した電解セルでは 1000 °C で<math>-1.20 \text{ A cm}^{-2}</math> の電解により 9 時間以上安定な動作を確認できた。</p> <p>第 4 章では電極の調製法による CO<sub>2</sub> 電解性能への影響について検討した。Ni-GDC を噴霧熱分解法 (SP)及び機械的混合法(MM)により作製し、カソードとして使用した。SP 法によって調製したカソードでは、MM 法によるカソードに比較して、高い性能と安定性が得られた。また発電試験前後での 3 次元微構造観察を集束イオンビーム-走査電子顕微鏡 (FIB-SEM) によって行ったところ、SP 法によって調製したカソードの方が MM 法の場合よりも反応の舞台である三相界面密度も高く、このことが高性能化に結びついていると判断された。このように本研究において SOEC のカソード材料の設計指針が示された。</p> <p>第5章ではランタンドープストロンチウムチタン酸化物 (<math>\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3</math>, LST)をNi-YSZに添加したカソードを用いてCO<sub>2</sub>電解を行った。LST-YSZ-Niから成る他成分系カソード、YSZ電解質とLSCFアノードから構成されるセルを作製し、LST-YSZ-Ni カソードの最適組成を探索した。LST及びYSZを多く含む組成では、LST中のTiが還元状態で電子伝導体として作用し、イオン伝導体であるYSZとして組み合わせられるため、高いCO<sub>2</sub>電解還元性能を得ることができた。また、LSTが電子伝導体として、電極内の集電に効果を持つため、焼結しやすいNiの量を低減でき、微構造の安定化がもたらされた。</p> <p>以上本論文に述べたように SOEC の安定で高性能な動作には、電子 - イオン混合伝導性のカソード材料の開発が有効であり、アノードでも混合伝導性の材料が重要である。これらの使用により、電極反応の領域が拡大され電流集中による様々な劣化の対策となる。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、高温固体酸化物形電解セル (SOEC) の電極材料について、種々の材料の電気化学特性と調製法を系統的に検討したものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

- (1) 還元性ガス流通下、Ni-イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 電極における  $\text{CO}_2$  の電気化学的還元挙動を調べた。 $\text{CO}_2/\text{CO}$  供給ガス系と比較して、 $\text{CO}_2/\text{H}_2$  供給ガス系では高い電流密度が得られた。これは逆水性ガスシフト反応 ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) により間接的に  $\text{CO}_2$  が還元されるためである。
- (2)  $\text{CO}_2$  電解について、Ni-サマリウムドープセリア (SDC)、Ni-YSZ、ランタンドープストロンチウムチタネート (LST) 添加 Ni-YSZ カソードの性能を評価した。 $\text{CO}_2$  分圧と  $\text{H}_2$  分圧は SDC と LST の導電率に強く影響を与えることが分かった。一方、YSZ の導電率はこれらの分圧に依存しなかった。混合導電性材料が Ni 粒子の粗大化や凝集の抑制に重要であることが明らかとなった。
- (3)  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$  における  $\text{CO}_2$  電解について、数種の Ni-酸化物カソード、酸化物アノードから成る SOEC の電気化学特性を評価した。Ni-ガドリニウムドープセリア (GDC) カソードと還元雰囲気において混合伝導性を示した。これらの電極材料では高い電子-イオン混合伝導性により反応場が拡大した結果、 $\text{CO}_2$  電解に対する高いセル性能が得られた。Ni-GDC カソードと YSZ 電解質、ランタンストロンチウムコバルトフェライトアノードから構成されるセルで安定な動作が可能であることを示した。また、Ni-GDC 電極の調製法について検討した結果、噴霧熱分解法で調製することにより、粒子が均一に分散し、良好な Ni と GDC 粒子の連結性を達成できた。その結果、従来の方法と比較して、噴霧熱分解法で調製した電極は広い反応場を有し、高い性能と安定性を示すことを明らかにした。

本論文は、固体酸化物形電解セルによる高温  $\text{CO}_2$  電解について、電極材料の電気化学特性を明らかとしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 28 年 2 月 12 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日：2016 年 3 月 23 日以降